

УДК 669.15 - 194

**П.С.Харлашин, Г.С.Ершов, Г.В.Гаврилюк****МИКРОЛЕГИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ  
СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ**

Анализ современного состояния металлургических технологий показывает, что до настоящего времени в металлургии в очень малой степени используются огромные возможности, заключенные в процессах микролегирования и модифицирования сталей и сплавов. В самом деле, трудно найти более экономически выгодные технологические операции, дающие при малых затратах большой экономический эффект.

Отметим прежде всего разницу между этими процессами: микролегирование предусматривает изменение характера межчастичного взаимодействия в жидких и твердых сплавах и сталях, а модифицирование предусматривает воздействие на структуру готовых сталей и сплавов в отношении измельчения первичных и вторичных зерен и кристаллохимических особенностей их расположения по объему литого и деформированного металла.

Особенно сильное влияние малых добавок на свойства сталей и сплавов связано с таким важнейшим видом полумикроскопических неоднородностей как межкристаллитные сочленения (границы зерен) в поликристаллических телах. Атомы, расположенные в сочленении двух смежных кристаллитов, хотя и одной и той же фазы, но различной ориентации, испытывая одновременное влияние решеток обоих кристаллитов, не могут занимать положения, соответствующие узлам какой-либо одной из этих решеток. Следовательно, занимаемые ими положения не являются узлами равновесной решетки, которым соответствует минимум энергии межатомного взаимодействия. Другими словами, межкристаллитные сочленения представляют собой зону сильных искажений решетки.

В этой зоне локализуется избыточная энергия по сравнению с эквивалентным количеством атомов в неискаженной решетке объема кристаллита.

Избыточная энергия в межкристаллитном сочленении может быть понижена посредством замещения атомов растворителя чужеродными атомами микролегирующих или модифицирующих добавок. Чаще всего в качестве таких добавок используются горофильные элементы, при этом примеси, принимаемые традиционно за вредные, например, мышьяк, сурьма и другие, могут играть положительную роль в формировании необходимой структуры и свойств выплавляемых сталей и сплавов [1,2].

Вопросы микролегирования и модифицирования металлов и сплавов в жидком состоянии невозможно рассматривать без учета влияния модифицирующих элементов на структуру расплава.

Сложность строения жидких металлов объясняет то обстоятельство, что общепризнанной теории строения жидких металлов до настоящего времени не существует. Большинство исследователей-экспериментаторов придерживаются модели микронееднородной жидкости, так как она дает возможность хотя бы качественно описать ряд наблюдаемых экспериментально и на практике явлений [3].

В зависимости от особенностей строения жидких металлов (величина сил межатомного взаимодействия, размера кластеров и разупорядоченной зоны), параметров и типов кристаллической решетки, следует подбирать составы для микролегирования и модифицирования [4].

Все многообразие таких составов П.А.Ребиндером сведено к двум основным группам. К первой группе относятся элементы или их соединения, которые адсорбируются на гранях зарождающихся кристаллов и тормозят их рост. Адсорбция не происходит на всех гранях равномерно, в результате этого происходит задержка в развитии отдельных граней кристалла, что приводит к изменению его формы. Кроме того, замедление скорости роста кристаллов

сопровождается увеличением числа центров кристаллизации, что способствует измельчению зерна. Для металлов такими модификаторами являются поверхностноактивные элементы, способные адсорбироваться на поверхности кристаллов.

Адсорбционная способность зависит от разности обобщенных моментов примеси и основного вещества. (Обобщенный момент равен частному от деления заряда иона на его радиус). Все металлы, у которых обобщенный момент меньше обобщенного ионного момента металла-растворителя, будут понижать поверхностное натяжение, а те, у которых обобщенный момент больше, будут повышать его.

Ко второй группе относятся такие элементы и соединения, которые образуют в расплаве высокодисперсную взвесь. Частицы этой взвеси служат зародышами, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Для металлических расплавов такими добавками могут быть тугоплавкие металлы или соединения, частицы которых находятся во взвешенном состоянии. Например, для получения мелкозернистой структуры стали в жидкий металл вводят (или стараются создать необходимые условия для образования их внутри металла) тугоплавкие соединения ряда элементов: титана, ванадия, бора, алюминия, циркония, ниобия, служащие центрами кристаллизации.

Микролегирующие и модифицирующие сплавы сводится к такому электронному обмену между атомами, образующими компоненты сплава, который приводит к созданию некоторых энергетически устойчивых соединений, представляющих собой первую стадию образования зародышей. При этом возможно, что атомы основного компонента (или компонентов) являются донорами, т.е. отдают часть своих электронов, а атомы добавки - акцептора забирают эти электроны [4,5].

При научном подходе к выбору микролегирующих и модифицирующих добавок прежде всего необходимо учитывать, что жидкие металлические расплавы имеют микрон неоднородное строение, в котором можно выделить три структурные зоны: зону кластеров, генетически связанную со структурой твердого вещества, относительно устойчивых образований с размерами 1-10 нм при  $t = t_{пл}$  и временем "жизни" кластеров -  $\tau_c = 10^{-9} - 10^{-10}$  с; зону

активированных атомов (частиц), одновременно входящих в состав кластеров и обладающих повышенной энергией и подвижностью; зону свободного объема или пространства, включающих область межкластерных разрывов, постоянно возникающих и исчезающих в процессе тепловых колебаний кластеров [6].

Основной особенностью данной модели и вытекающего из нее способа расчета структурно чувствительных свойств жидкости является ее экстенсивность (но не адитивность). Это означает, что все вещество жидкости входит в состав кластеров, и одновременно часть частиц, расположенных на постоянно обновляющейся "поверхности" кластеров, можно выделить в среднем в зону активированных атомов, которая, таким образом, не имеет самостоятельного существования. Кластеры с внутренней структурой, сходной со структурой кристаллов, служат в этой модели как естественными центрами кристаллизации, так и строительными элементами кристалла. Однако для начала кристаллизации хотя бы некоторые из кластеров должны достигнуть определенного размера, для чего в условиях спонтанной кристаллизации требуется значительное переохлаждение.

В этих условиях растворенные примеси влияют на изменение среднего размера кластеров. Однако этот результат может быть достигнут различными путями. Чтобы установить механизм влияния растворимых примесей на процесс кристаллизации, рассмотрим поведение их в расплаве на кластерном уровне. В соответствии с вышесказанным все вещество расплава сосредоточено в кластерах, внутренняя структура которых сходна со структурой твердого

тела. Это означает, что растворимость примесей в объеме кластеров ( $C_{кл}$ )

будет примерно такой же, как и в твердом металле (при  $t = t_{пл}$ ). Однако

известно, что растворимость большинства примесей в металлах скачкообразно возрастает при плавлении. Это дает основание полагать, что избыточное количество примеси растворяется не в кластерах, а в зоне активированных атомов, т.е. распределяется в межкластерных промежутках. Таким образом, кластерная модель позволяет установить (из диаграмм состояния двойных сплавов) количество примеси, растворяющейся в кластерах и в межкластерных промежутках. При этом принимается, что  $C_{кл} = C_{тв}$  при  $t = t_{пл}$ , а  $C_a = C_{общ} - C_{кл}$ , где  $C_{общ}$  - общая растворимость примеси;  $C_a$  - растворимость в зоне активированных атомов.

Примеси, растворенные в объеме кластеров, изменяют внутреннее строение сплава. Такие примеси, конечно, изменяют и параметры кристаллизации, но с одновременным изменением внутренней структуры матрицы, в связи с чем здесь они относятся к легирующим и далее не рассматриваются. Напротив, примеси, растворенные в межкластерном пространстве (в зоне активированных атомов), не могут существенно изменить внутреннее строение кластеров и сплава в целом. Однако в связи с тем, что размеры кластеров зависят как от его внутреннего строения, так и от взаимодействия с окружающей средой; расположенные на "поверхности" кластера атомы примеси могут изменить его внутреннее строение и тем самым повлиять на процесс зарождения кристаллов и их рост.

Поэтому примеси, растворимые преимущественно в зоне активированных атомов и малорастворимые в кластерах (в твердом металле), относятся к веществам, изменяющим процесс кристаллизации без изменения внутреннего строения кластеров. Очевидно, четкого разделения на модификаторы и легирующие нет, так как нет веществ, растворимых только в жидком и абсолютно нерастворимых в твердом металле. Но, вероятно, вполне можно говорить о преимущественном влиянии примеси как легирующей или модифицирующей добавки в зависимости от ее растворимости в твердой и жидкой фазах. Таким образом, применение кластерной модели к анализу процесса модифицирования позволяет обосновать фактор растворимости как один из определяющих в этом процессе. Однако сам по себе фактор растворимости указывает лишь на преимущественное местонахождение примеси в одной из зон микронегоднородной структуры расплава и тем самым на возможную принадлежность того или иного вещества к легирующим или модификаторам. В то же время фактор растворимости ничего не говорит о характере воздействия.

Таким образом, фактор растворимости не может быть единственным, хотя и является необходимым для решения поставленной задачи. Выше указывалось на то, что нахождение примеси в межкластерных промежутках создает возможность взаимодействия и обмена между веществом и кластерами и тем самым влияет на их размеры. В свою очередь взаимодействие между кластерами в процессе тепловых колебаний заключается в чередующемся установлении и разрыве межатомных связей и частичном обмене веществом (частицами). Присутствие в межкластерном пространстве примесных атомов (ионов) может изменить характер связей и тем самым укрепить или ослабить их, может затруднить или облегчить обмен частицами. Поэтому необходимо выделить фактор, который характеризовал бы способность примеси устанавливать в данной среде связи того или иного типа. Очевидно, в металлическом расплаве следует учитывать прежде всего способность примеси отдавать или присоединять валентные электроны. Примеси, обладающие наиболее ярко выраженными металлическими свойствами, чем матрица, являются хорошими модификаторами, и наоборот, что вполне справедливо, хотя и неполно [7].

В частности, примеси, легко отдающие валентные электроны с образованием металлической связи, должны способствовать укреплению связей между кластерами, способствовать их объединению, что равносильно их росту. И наоборот, примеси, образующие связь неметаллического типа с присоединением валентных электронов, способствуют разделению кластеров, образуя барьер, фиксирующий кластер и препятствующий его росту. Особо следует выделить, что характер влияния примеси определяется всегда относительно, т.е. по отношению к данной матрице, и не имеет абсолютного значения. Общее правило может быть выражено следующим образом: вещества, образующие в расплаве более ярко выраженные связи того же типа, что и в матрице, относятся к модификаторам, а вещества, образующие более слабые связи того же типа или иного типа, следует отнести к демодификаторам (при условии выполнения требований по растворимости).

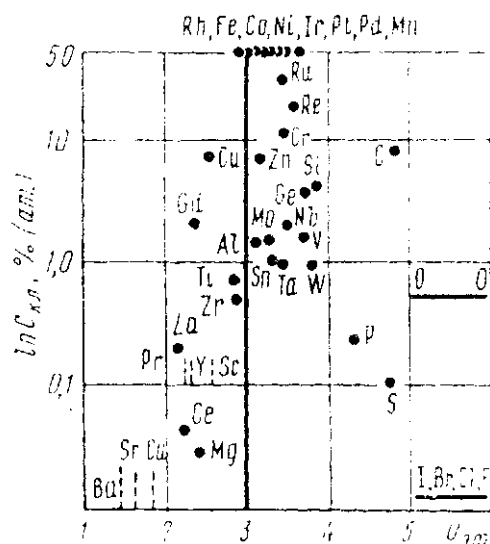


Рис.1. Связь между растворимостью элементов в кластерах и величиной эффективного ионизационного потенциала.

Диаграмма, приведенная на рис.1, позволяет четко разделить примеси в качественном отношении: все примеси, которые могут влиять как модификаторы, располагаются слева от линии металла основы, демодификаторы - справа. Этот график иллюстрирует также относительность разделения примесей на легирующие и модификаторы. Чем ниже и чем дальше от линии Fe расположена точка примеси, тем меньше ее влияние как легирующего компонента и тем больше она воздействует как модификатор (демодификатор).

Исследование влияния микролегирования и модифицирования на свойства материалов привело к необходимости раздельного учета тех изменений сил связи, которые вызываются примесью с одной стороны в толще кристаллита, а с другой - в составе межкристаллитного сочленения. На прочность материала, в основном, сказывается формирование сил связи в толще кристаллита, где повышению прочности способствует усиление степени ковалентности связей. Для повышения же пластичности материала в целом необходимо обеспечить усиление металлическости сил связи в тех участках, на которых из-за их природы возникают преимущественно ковалентные связи, т.е.в межкристаллитных границах.

Одной из причин, ослабляющих межзеренное сцепление, является образование между атомами примеси и матрицы на границах зерен ковалентных связей с одновременным ослаблением металлических связей между атомами матрицы. Максимальную охрупчивающую способность несут

наиболее электроотрицательные элементы, которые оттягивают заряд металла на себя и образуют гетерополярную связь металл-примесь.

Нами проведена оценка влияния адсорбированных атомов различных элементов (кальций, барий, магний, церий, титан, ниобий, ванадий и др.) в матрице железа на характер межатомных взаимодействий в межкристаллитных зонах и показано, что карбидообразующие элементы способствуют увеличению ковалентной составляющей связи, а кальций, барий снижают степень ковалентности связи за счет повышения металлической составляющей [1,2,8].

В технологии выплавки конструкционных сталей наибольшее применение нашел способ их микролегирования кальцием. Влияние кальция на структуру и свойства сталей и сплавов проявляется в последовательном протекании многостадийного процесса, обусловленного его высокой химической активностью:

1. Рафинирование жидкого металла (раскисление и десульфурация).

2. Глобуляризация неметаллических включений.

3. Модифицирование макро- и микроструктуры.

4. Очистки межкристаллитных зон от охрупчивающих гетерофазных выделений адсорбционного происхождения и повышения когезионных свойств на границах зерен.

Первые три процесса хорошо изучены и используются в практической металлургии, а четвертый процесс находится в стадии исследований.

Методом ионно-электронной спектроскопии нами проведено исследование поверхности разрушения сталей 09Г2С и Ст.3, выплавленной по обычной технологии, и опытной с добавками кальция в количестве 0,008-0,010% (масс.) при распылении ее ионами аргона и записью спектров электронов в процессе ионного травления. Измерялась полуширина  $\Delta E$  и определялось отношение  $\Delta E / \Delta E_0$ , где  $\Delta E$  - значение полуширины энергетического распределения электронов на поверхности излома в данный момент времени:  $\Delta E_0$  - полуширина энергетического распределения электронов на поверхности того же излома после распыления ионами аргона обогащенного слоя.

На рис.2 приведены типичные спектры эмитированных электронов с поверхности межзеренного разрушения стали обычной выплавки (рис.2а) и микролегированной кальцием (рис.2б). Полуширина спектра  $\Delta E$  с поверхности интеркристаллитного излома сравнительной стали меньше, чем в опытной, что свидетельствует об увеличении в данном микрообъеме степени локализации электронов, обусловленном обогащением межкристаллитной зоны элементами, усиливающими долю ковалентной связи. При травлении обогащенного слоя ионами аргона, спектры электронов в опытной и сравнительной сталях становятся практически неразличимыми. Отношение  $\Delta E / \Delta E_0$  дает возможность оценить локализацию электронов, отклонение этой величины от значений единицы вниз коррелирует с увеличением степени локализации. На рис.3 приведены зависимости  $\Delta E / \Delta E_0$  от времени травления поверхности межзеренного и хрупкого разрушения (глубины анализируемой зоны) для опытной и сравнительной стали 09Г2С. Ход кривых позволяет предположить, что в границах зерен как сравнительной так и опытной стали наблюдается локализация электронов, по сравнению с их состоянием внутри зерна, однако микролегирование кальцием приводит к понижению степени локализации электронов и их пространственной гомогенности, то есть к увеличению металлической составляющей связи на межкристаллитных сочленениях. Полученные результаты ионно-электронной спектроскопии коррелируют с данными Оже-электронной спектроскопии, представленные на рис.4. Кальций, сегрегируя в межкристаллитные зоны на глубину 10-20 нм, способствует увеличению доли металлической составляющей связи, что проявляется в уменьшении доли низкоэнергетического межзеренного разрушения. При этом

обогащения зерен титаном, азотом, марганцем практически не наблюдается, обогащение серой и кислородом сохраняется.

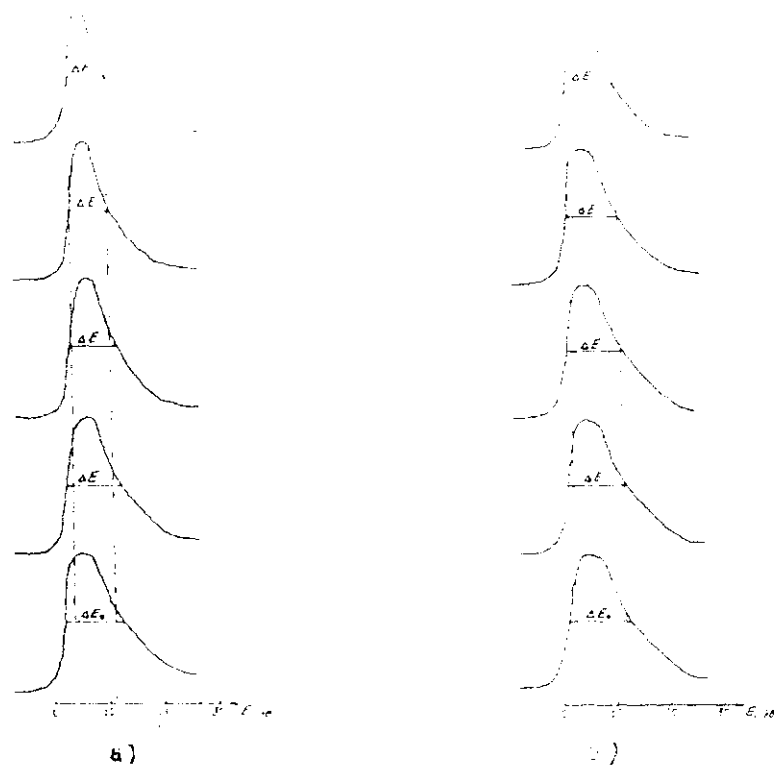


Рис.2. Изменение спектра энергетического распределения эмитированных электронов с поверхности межзеренного разрушения с длительностью ионного травления: а) сталь 09Г2С, обычная технология; б) сталь 09Г2С с 0,008-0,010 % (масс) кальция.

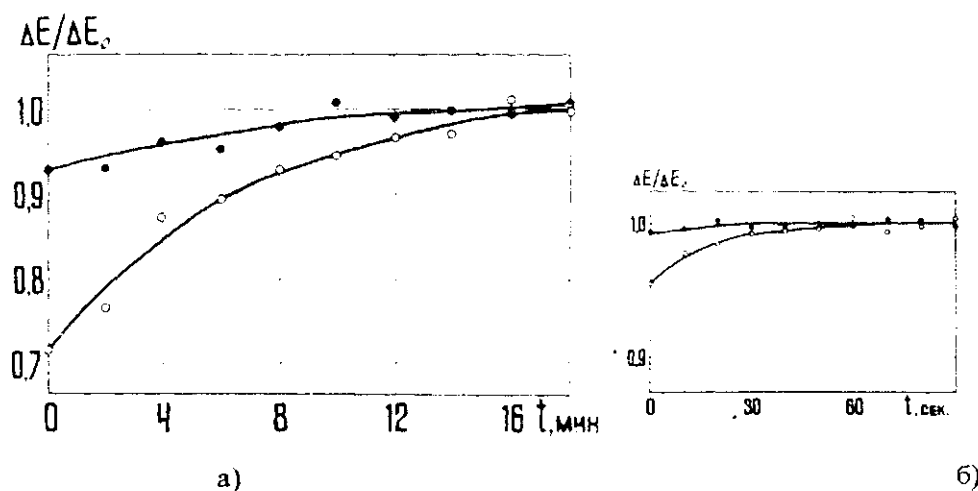
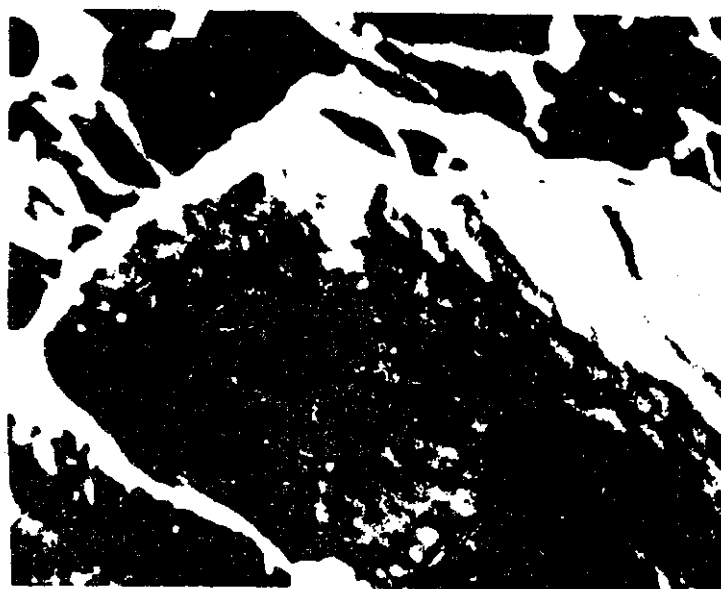


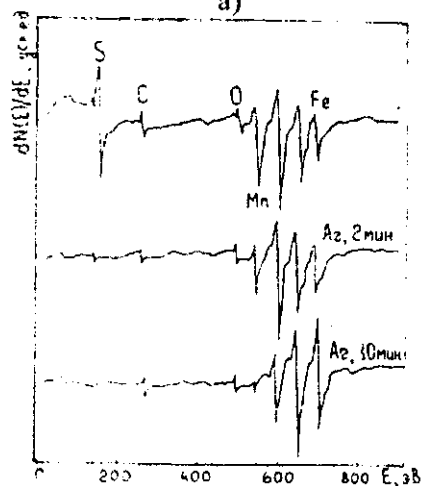
Рис.3. Характер изменения  $\Delta E/\Delta E_0$  по мере распыления поверхности межзеренного разрушения (а) и хрупкого внутризеренного скола (б). Скорость распыления  $\sim 1$  нм/60с: сравнительный металл; сталь с 0,008-0,010 % мас.кальция.

При содержании кальция в стали на уровне 0,003-0,005 %, кальций на границах зерен наблюдается только в отдельных случаях.

Таким образом наши исследования показали, что кальций, обогащая межкристаллитные зоны, препятствует сегрегации в них марганца, титана и



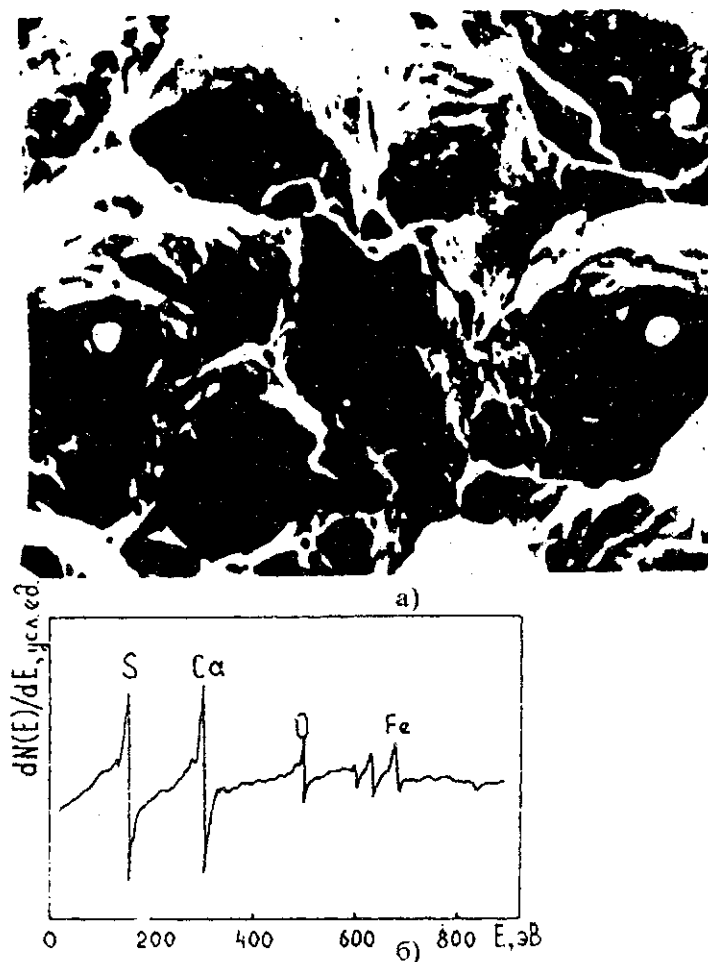
а)



б)

**Рис.4.** Анализ поверхности межзеренного излома исследуемых сталей с добавками кальция: а - изображение в отраженных электронах,  $\times 3000$ ; б - Оже-спектры с поверхности разрушения до и после ионной бомбардировки ( $t = 120$  с,  $t = 600$  с).

азота, что приводит к подавлению возможности образования на границе зерен охрупчивающих сталь карбонитридов и сульфидов адсорбционного происхождения. Кроме того, в стали, обработанной кальцием, на поверхности внутризеренного вязкого излома появляются округлые неметаллические включения сульфидов и оксисульфидов, содержащие кальций (рис.5), которые в силу своей морфологии не оказывают охрупчивающего влияния по сравнению с плоскими остроугольными протяженными выделениями карбонитридов и сульфидов на границах зерен. При этом увеличивается пластичность металла (ударный изгиб не менее чем в два раза, относительное сужение на 15-30 %, относительное удлинение на 10-15 %).



**Рис.5.** Характерные глобулярные включения на поверхности вязкого внутризеренного разрушения в стали с добавками кальция: а - изображение в отраженных электронах; б - Оже-спектры с поверхности выделений.

Малое содержание кальция (0,005 - 0,008 %), достаточное для глобулизации сульфидов, свидетельствует о предпочтительности применения кальция по сравнению с другими модификаторами, например церия (в количестве не менее 0,06 %), для ликвидации межкристаллитного охрупчивания.

Введение микродобавок кальция также несколько увеличивает уровень прочностных свойств сталей. По-видимому, кальций, вытесняя из границ зерен титан, азот и марганец, не только затрудняет образование охрупчивающих выделений, но приводит к увеличению содержания в твердом растворе внутри зерна указанных элементов, что обеспечивает упрочнение феррита и сопровождается увеличением предела прочности.



*Библиографический список*

1. *П.С.Харлашин, М.А.Шумилов, Е.И.Якушечкин.* Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качество стали. - Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1991.- 334 с.
2. *Г.С.Ершов, Л.А.Позняк.* Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов. Киев: Наукова думка, 1993.- 380 с.
3. *Г.С.Ершов, В.А.Черняков.* Строение и свойства жидких и твердых металлов. - М.: Металлургия, 1978.- 248 с.
4. *В.И.Архаров.* Теория микролегирования сплавов.- М.: Машиностроение, 1975.-61с.
5. *В.Н.Гриднев, В.И.Трефилов, В.Н.Минаков.* Фазовые и структурные превращения и метастабильные состояния в металлах. - Киев: Наукова думка. 1988. - 264 с.
6. *И.А.Повохатский, В.И.Архаров.* К механизму структурных превращений в жидких металлах// Докл.АН СССР.- 1982.- 267 № 2. С.367-369.
7. *Г.В.Самсонов, И.Ф.Прядко.* Электронная локализация в твердом теле.- М.: Наука, 1976.- 381 с.
8. *П.С.Харлашин.* Дезарсенация металла и качество стали.- Киев: УМК ВО, 1992.- 224 с.